

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): IKEMOTO, Kazuto
Serial No.: Not yet assigned
Filed: January 5, 2004
Title: PHOTORESIST STRIPPING AGENT
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

January 5, 2004


Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2003-3700, filed January 9, 2003.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "William I. Solomon", is written over a horizontal line.

William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/alb
Attachment
(703) 312-6600

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月 9日
Date of Application:

出願番号 特願2003-003700
Application Number:

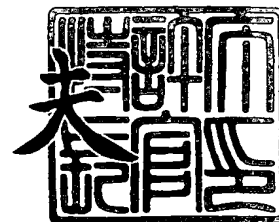
[ST. 10/C]: [JP 2003-003700]

出願人 三菱瓦斯化学株式会社
Applicant(s):

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3093918

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-405

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L021/304

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

 【氏名】 池本 一人

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

 【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 レジスト剥離剤****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 アルカノールアミンとホルムアルデヒドを、ホルムアルデヒド/アルカノールアミン（モル比）で、0.8 以下の割合で反応させた反応物を含有することを特徴とするレジスト剥離剤。

【請求項 2】 更に、アルカリ化合物を含有する請求項 1 記載のレジスト剥離剤。

【請求項 3】 更に、有機溶剤を含有する請求項 1 記載のレジスト剥離剤。

【請求項 4】 更に、防食剤を含有する請求項 1 記載のレジスト剥離剤。

【請求項 5】 更に、水を含有する請求項 1 記載のレジスト剥離剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

リソグラフィー技術を利用する際に使用されるフォトレジストはIC、LSIのような集積回路、LCD、EL素子の様な表示機器、プリント基板、微小機械、DNAチップ、マイクロプラント等広い分野で使用されている。本発明は、特に種々の基板等の物質表面からフォトレジストを剥離するために使用するフォトレジスト剥離剤に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、フォトレジスト除去にはアルカリ性剥離剤が使用されているが、近年、半導体素子や液晶表示パネルのプロセスの微細化や短時間処理に対応するには能力が低く、更なる能力の向上が望まれている。さらにヒドロキシルアミンは分解しやすい欠点を有している。最近、これらの問題を解決したレジスト剥離剤としてメチロールアミン構造をもつ化合物を含有する剥離液が開発された（例えば、特許文献1参照。）。しかし、更なる能力の向上が求められている。

また、近年半導体集積回路や液晶表示装置の半導体素子の材料として種々の材料が使用されており、種々の基板を腐食しないフォトレジスト剥離剤が要求され

ている。

さらに、本願発明者らは、レジスト剥離剤を長時間使用した際に、空気中の炭酸ガスの吸収により、劣化することを見出した。

【0003】

【特許文献1】

特開 2000-250230号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術における上記の如き、剥離剤の問題点を解決し、基板上に塗布されたフォトレジスト膜、基板上に塗布されたフォトレジスト膜をエッチング後に残存するフォトレジスト層、又はフォトレジスト層をエッチング後にアッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物等を、低温でかつ短時間で容易に剥離でき、その際種々の材料を全く腐食せずに微細加工が可能であり、高精度の回路配線を製造でき、さらに空気中の炭酸ガスによる劣化も少ないフォトレジスト剥離剤を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、基板上に塗布されたフォトレジスト膜をエッチング後に残存するマスク形成されたフォトレジストおよびレジスト残渣、あるいはエッチング後にアッシングを行い残存するレジスト残渣を容易に短時間で剥離でき、その際に配線材料や絶縁膜等を全く腐食せずに微細加工が可能であり、高精度の配線回路を可能にする、アルカノールアミンとホルムアルデヒドを、ホルムアルデヒド/アルカノールアミン（モル比）で、0.8以下の割合で反応させた反応物を含有するフォトレジスト剥離剤を見出した。

【0006】

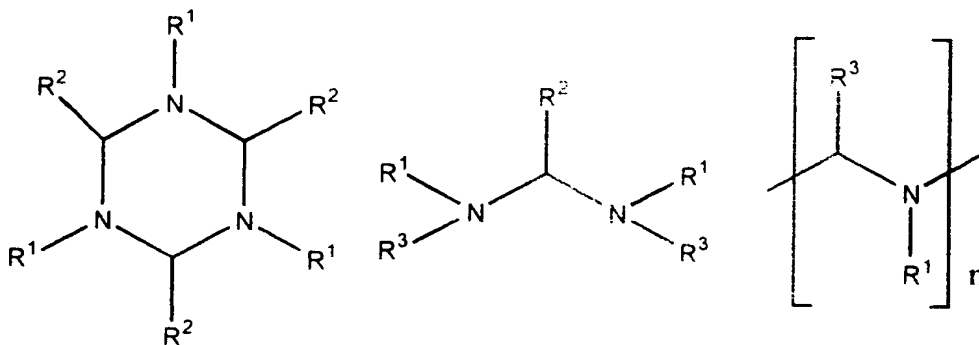
【発明の実施の形態】

本発明はアミン-アルデヒド反応物の少なくとも1種を含有している。アミン-アルデヒド反応物とは、アミン化合物とアルデヒド化合物との反応生成物である。

アミン-アルデヒド反応物の具体例として、メチロールアミンがあげられるが本発明はこれ以外のアミン-アルデヒド反応物を有効成分とする。本発明の有効成分の構造は明らかではないが、一例としてChemical Review vol126 (1939)のp297~338に記載の化合物、もしくは米国特許5486605号明細書、特公昭46-26903号公報、及びソビエト連邦特許1534029号公報に記載の化合物の構造を以下に示す。

【0007】

【化1】



R¹, R³: アミン由来の置換基、R²: アルデヒド由来の置換基

【0008】

アミン-アルデヒド反応物は、アミン化合物とアルデヒド化合物を反応させて製造する。アミン化合物は、三級アミン以外であれば使用できる。アンモニア、エタノールアミン、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、ペンチルアミン、2-アミノペンタン、3-アミノペンタン、1-アミノ-2-メチルブタン、2-アミノ-2-メチルブタン、3-アミノ-2-メチルブタン、4-アミノ-2-メチルブタン、ヘキシルアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミン、N-エチルイソプロパノールアミン、N-プロピルイソプロパノールアミン、2-アミノプロパン-1-オール、N-メチル-2-アミノプロパン-1-オール、N-エチル-2-アミノプロ

ロパン-1-オール、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、トリメチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、トリエチルエチレンジアミン、1, 2, 3-トリアミノプロパン、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、N-メチルヒドロキシルアミン、N-エチルヒドロキシルアミン等が使用できる。特に好ましくは、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミンである。本発明では、縮合反応を起こす物質であれば特に限定されない。

【0009】

アルデヒド化合物は、ホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、メタアルデヒド、プロピルアルデヒド、イソプロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキサール、グリコールアルデヒド、グリオキシル酸等が挙げられる。アルデヒド基、又はアルデヒド等価な基があればよく、特に限定されない。特に好ましくはホルムアルデヒド及びその等価体である。

【0010】

アミン-アルデヒド反応物を製造するにあたり、原料のアルデヒド化合物、アミン化合物は各1種類づつでもよく、複数でも何ら問題がない。

また、アミン-アルデヒド反応物は無機酸や有機酸との塩の形で使用しても良い。

【0011】

好ましいアミン-アルデヒド反応物の具体的な例は、モノエタノールアミン-ホルムアルデヒド縮合物、イソプロパノールアミン-ホルムアルデヒド縮合物、メチルアミン-ホルムアルデヒド縮合物、エタノールアミン-アセトアルデヒド縮合物、アンモニア-アセトアルデヒド縮合物等があげられる。

【0012】

アミン-アルデヒド反応物はアルカリ化合物と共存することでさらにレジスト剥離の能力を高くすることが出来る。

アルカリ化合物として具体的には、アルキルアミン、アルカノールアミン、ポリアミン、環式アミン、四級アンモニウム、ヒドロキシルアミン等があげられる。

【0013】

アルキルアミンとして、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*t*-ブチルアミン、ペンチルアミン、2-アミノペンタン、3-アミノペンタン、1-アミノ-2-メチルブタン、2-アミノ-2-メチルブタン、3-アミノ-2-メチルブタン、4-アミノ-2-メチルブタン、ヘキシルアミン、5-アミノ-2-メチルペンタン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン等の第一アルキルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルイソブチルアミン、メチル-*sec*-ブチルアミン、メチル-*t*-ブチルアミン、メチルアミルアミン、メチルイソアミルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルイソブチルアミン、エチル-*sec*-ブチルアミン、エチルアミン、エチルイソアミルアミン、プロピルブチルアミン、プロピルイソブチルアミン等の第二アルキルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、メチルジプロピルアミン等の第三アルキルアミン等があげられる。

【0014】

アルカノールアミンとしては、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミン、N-エチルイソプロパノールアミン、N-プロピルイソプロパノールアミン、2-アミノプロパン-1-オール、N-メチル-2-アミノプロパン-1-オール、N-エチル-2-アミノプロパン-1-オール、1-アミノプロパン-3-オール、N-メチル-1-アミノプロパン-3-オール、N-エチル-1-アミノプロパン-3-オール、1-アミノブタン-2-オール、N-メチル-1-アミノブタン-2-オール、N-エチル-1-アミノブタン-2-オール、2-アミノブタン-1-オール、N-メチル-2-アミノブタン-1-オール、N-エチル-2-アミノブタン-1-オール、

3-アミノブタン-1-オール、N-メチル-3-アミノブタン-1-オール、N-エチル-3-アミノブタン-1-オール、1-アミノブタン-4-オール、N-メチル-1-アミノブタン-4-オール、N-エチル-1-アミノブタン-4-オール、1-アミノ-2-メチルプロパン-2-オール、2-アミノ-2-メチルプロパン-1-オール、1-アミノペンタン-4-オール、2-アミノ-4-メチルペンタン-1-オール、2-アミノヘキサン-1-オール、3-アミノヘプタン-4-オール、1-アミノオクタン-2-オール、5-アミノオクタン-4-オール、1-アミノプロパン-2, 3-ジオール、2-アミノプロパン-1, 3-ジオール、トリス（オキシメチル）アミノメタン、1, 2-ジアミノプロパン-3-オール、1, 3-ジアミノプロパン-2-オール、2-（2-アミノエトキシ）エタノール等があげられる。

【0015】

ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、トリメチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N, N-ジエチル

エチレンジアミン、トリエチルエチレンジアミン、1, 2, 3-トリアミノプロパン、ヒドラジン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペンタミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンデカミン、ジアザビスクロウンデセン等があげられる。

【0016】

ヒドロキシルアミンとしては、ヒドロキシルアミン、N-メチルヒドロキシルアミン、N-エチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、O-メチルヒドロキシルアミン等があげられる。

【0017】

環式アミンとしては、ピロール、2-メチルピロール、3-メチルピロール、2-エチルピロール、3-エチルピロール、2, 3-ジメチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピロール、2, 3, 5-トリメチルピロール、2-ピロリン、3-ピロリン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-メチルピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3, 4-テトラゾール、ピペリジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2-4ルペチジン、2, 6-ルペチジン、3, 5-ルペチジン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 6-メチルピペラジン、モルホリン等があげられる。

【0018】

四級アンモニウムとしては、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイト、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイト、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイト、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイト、コリンハイドロキサイト、アセチルコリンハイドロキサイト等があげられる。

さらには、アミン-アルデヒド反応物もアルカリであり、アルカリ化合物として使用してもなんら問題がない。

本発明に使用されるアミンは上記のアミンに限定されなく、アルカリ化合物であれば何ら制約されない。

上記アミン類の中で好ましくは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、モルホリンである。

これらのアルカリは単独、もしくは複数組み合わせして使用される。

【0019】

本発明のレジスト剥離剤のレジスト剥離能を向上させる為に、有機溶剤を配合することができる。有機溶剤は上記のアミン-アルデヒド反応物と混和可能であればよく、特に制限がない。好ましくは水溶性有機溶剤である。具体例としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、ホルムアミド、モノメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、モノエチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、アセトアミド、モノメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、モノエチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のアミド系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系溶剤、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン系溶剤、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン系溶剤、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン系溶剤等があげられる。

これらの中でジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアルド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールは入手しやすく、沸点も高く使用しやすい。

【0020】

本発明のレジスト剥離剤に防食剤を配合できる。防食剤の種類としては芳香族ヒドロキシ化合物、糖アルコール化合物、トリアゾール化合物、キレート化合物があげられる。

【0021】

芳香族ヒドロキシ化合物として、具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテコール、t-ブチルカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸等があげられる。糖アルコールとしてはソルビトール、キシリトール、パラチニット等が例としてあげられる。されにはベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アミノテトラゾール等のトリゾール系化合物が防食剤として上げられる。キレート化合物としては1,2-プロパンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ヒドロキシエタンホスホン酸等の燐酸系、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロトリアセティックアシッド、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等のカルボン酸系、ビビリジン、テトラフェニルポルフィリン、フェナントロリン、2,3-ピリジンジオール等のアミン系、ジメチルグリオキシム、ジフェニルグリオキシム等のオキシム系、フェニルアセチレン、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール等のアセチレン系防食剤等が挙げられる。これらの化合物の単独、又は2種以上を組み合わせで配合できる

。

【0022】

本発明においてアルカリ化合物は0~99.999重量%、アミン-アルデヒド反応物濃度は0.001~100重量%で使用するのが好ましい。アミン-アルデヒド反応物はアルカリとして働くことができ、アミン-アルデヒド反応物のみでもレジスト剥離に使用する事ができる。

【0023】

有機溶剤の配合量には特に制限がないが、レジスト剥離剤の粘度及び比重、エッチング及びアッシング条件等を勘案して濃度を決定すればよい。使用する場合には0~99重量%の濃度で 사용할 ことができる。

本発明のレジスト剥離剤において防食剤の添加量に特に制限はないが30重量%以下、好ましくは15重量%以下である。

水の使用は特に限定がないがエッチング、アッシング条件等を勘案して配合量を決定すればよい。多くは50重量%以下の範囲で使用される。

【0024】

アミンとアルデヒドの反応、特にホルムアルデヒドを使用する場合、メチロールアミンが等モル反応物として得ることができる。しかし、本発明においてはメチロールアミンではなく、メチロールアミン以外のアルデヒド-アミンの反応物を使用する事が特徴である。特開2000-250230号公報においてメチロールアミンは、レジスト剥離性を上昇させる物質として記述されている。本発明者はメチロールアミン以外のアミン-アルデヒド反応物がさらにレジスト剥離性を上昇させる物質であることを見出し、本発明にいたった。ただし、メチロールアミンと本発明のアミン-アルデヒド反応物が混合状態にあっても何ら問題がない。特にレジスト剥離性に有効であるのはアミン過剰条件でアルデヒドと反応したものである。好ましくはアルデヒド/アミンのモル比0.8以下でアミン-アルデヒド反応物が製造されたものであり、より好ましくはアルデヒド/アミンのモル比0.5以下でアミン-アルデヒド反応物が製造されたものである。

【0025】

アミン-アルデヒド反応物がレジストの剥離に有効である理由は明らかではな

いが、以下のように想定している。

アミン-アルデヒド反応物がレジストに付加する。これによりレジストの溶解度が上昇し、レジスト剥離が容易になる。おそらくマンニッヒ反応生成物が生じていると予想している。アルカリ化合物が存在する際にはレジストの分解、溶解の能力が付加され能力の向上が生じる。

本発明のレジスト剥離剤を使用して、レジストを剥離して半導体素子を製造する際の温度は通常は常温～150℃の範囲であるが、特に70℃以下の低い温度で剥離することができ、材料へのアタックを考慮するとできるだけ低い温度で実施するのが好ましい。

【0026】

本発明に使用される基板としては、シリコン、非晶質シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、銅及び銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、金、白金、銀、チタン、チタン-タンゲステン、窒化チタン、タンゲステン、タンタル、タンタル化合物、クロム、クロム酸化物、クロム合金、ITO（インジウムスズ酸化物）等の半導体配線材料あるいはガリウム-砒素、ガリウム-リン、インジウム-リン等の化合物半導体、ストロンチウム-ビスマス-タンタル等の誘電体材料、さらにLCDのガラス基板等が使用される。

【0027】

本発明の半導体素子の製造方法は、所定のパターンをレジストで形成された上記導電薄膜の不要部分をエッチング除去したのち、レジストを上述した剥離液で除去するものであるが、エッチング後、所望により灰化处理を行い、しかる後にエッチングにより生じた残渣を、上述した剥離液で除去することもできる。

本発明のフォトレジスト剥離剤を使用した後のリンス法としては、アルコールのような有機溶剤を使用しても良く、あるいは、水でリンスを行っても良く、特に制限はない。

【0028】

【実施例】

次に実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明は、これらの実施例により制限されるものではない。

【0029】

合成例 1

モノエタノールアミン-ホルムアルデヒド縮合物の製造（アルデヒド/アミン＝0.5モル比）

モノエタノールアミン61.0gにパラホルムアルデヒド15 gをゆっくりと攪拌しながら加えた。溶液は冷却しながら攪拌、70℃以下になるように加えた。処理はすべて窒素気流中で行った。この反応液を反応物 A とする。反応物 A の¹³C-NMR(DMSO-d₆) スペクトルを図1に示す。

【0030】

合成例 2

モノエタノールアミン-ホルムアルデヒド縮合物の製造（アルデヒド/アミン＝0.8モル比）

モノエタノールアミン61.0gにパラホルムアルデヒド24 gをゆっくりと攪拌しながら加えた。溶液は冷却しながら攪拌、70℃以下になるように加えた。処理はすべて窒素気流中で行った。この反応液を反応物 B とする。

【0031】

実施例 1～5 及び比較例 1～2

次にレジスト剥離試験を行った。具体的には、シリコン化合物で表面処理した6インチシリコンウエハーにPFR-790のレジストをスピンコートで塗布後、160℃でベークしてレジスト厚み10000オングストロームの基板を作製した。この基板を使用して、レジスト剥離性の試験をした。

表1記載の組成液に前記の基板を50℃で浸漬した。所定時間後、基板を取り出し、水リンスした後、窒素ガスでブローして乾燥後、光学顕微鏡で観察した。レジスト剥離に必要な時間を測定した。以下の表1にその結果を示す。

【0032】

【表 1】

実施例	アミン	アミン-アルデヒド反応物	溶剤	レジスト剥離時間
1	EA 65wt%	反応物A 5wt%	DMSO 30wt%	20s
2	EA 65wt%	反応物A 5wt%	DMAC 30wt%	20s
3	EA 65wt%	反応物B 5wt%	DMSO 30wt%	30s
4	EA 66.5wt%	反応物B 3.5wt%	DMSO 30wt%	40s
5	EA 69wt%	反応物A 1wt%	DMSO 30wt%	60s
比較例				
1	EA 70wt%	-	DMSO 30wt%	180s
2	EA 69wt%	mIEA 1%	DMSO 30wt%	120s

*) EA= モノエタノールアミン、DMAC= ジメチルアセトアミド、DMSO=ジメチルスルホキシド、mIEA=メチロールエタノールアミン

【0033】

実施例 6～9 及び比較例 3～4

モノエタノールアミン68.5g, DMSO 30g混合した液に二酸化炭素を吹き込んで1.5g溶かし込んだ。この液を炭酸ガス劣化剥離液とした。該炭酸ガス劣化剥離液に表 2 記載の添加剤を配合し、前記の実施例 1～5 で使用した基板を用いて同様にレジスト剥離試験を行った。表 2 にその結果をしめす。

【0034】

【表 2】

実施例	添加剤	剥離時間
6	反応物A 5wt%	30s
7	反応物A 2.5wt%	60s
8	反応物A 1.25wt%	90s
9	反応物A 5wt% +クエン酸1wt%	30s
比較例		
3	なし	240 s
4	クエン酸1wt%	240s

【0035】

実施例 10

合成例1の製造原料をパラホルムアルデヒドから32%ホルマリンに変え、同様に製造した。これを使用して実施例1の試験を行った。実施例1と同様の剥離時間で除去できた。

【0036】

実施例 11

合成例1の製造原料をモノエタノールアミンからイソプロパノールアミンに変え、同様に製造した。これを使用して実施例1の試験を行った。実施例1と同様の剥離時間で除去できた。

【0037】

実施例 12

ジメチルスルホキシド30g, モノエタノールアミン69gにパラホルムアルデヒド1gを添加して反応物を製造した。この反応液を使用して実施例1で使用した基板のレジスト剥離試験を行った。その結果、30sで剥離できた。

【0038】

実施例 13

腐食試験

実施例3～7の組成物を70℃、30min浸漬してAl, a-Siのエッチングレートを

測定した。Alは蛍光x線、a-Siは光学式膜厚計を使用して測定した。すべて5Å/min以下のエッチング速度であった。

【0039】

【発明の効果】

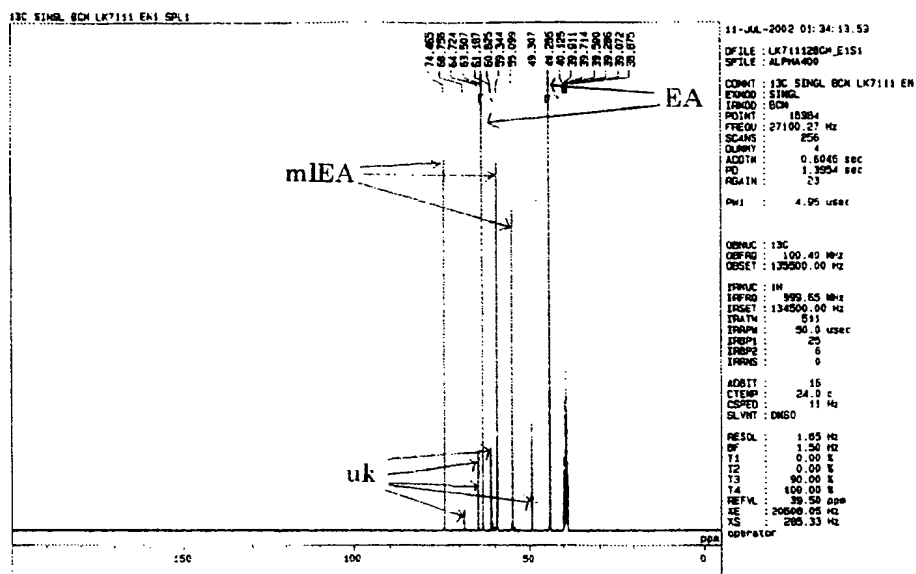
本発明のレジスト剥離液を使用することにより、短時間でレジスト剥離を行うことができる。さらには配線材料等の腐食なく剥離することが出来る。更に、炭酸ガスの吸収によるレジスト剥離効果の低減も抑えることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】モノエタノールアミンとホルムアルデヒドの反応液（アルデヒド/アミン=0.5モル比）の ^{13}C -NMRスペクトルである。反応液中のモノエタノールアミンとホルムアルデヒド反応物のケミカルシフトは、49.31、61.19、64.72、68.75である。

【書類名】 図面

【図 1】



EA: モノエタノールアミン、mIEA: メチロールエタノールアミン、uk: モノエタノールアミン
-ホルムアルデヒド反応物

【書類名】 要約書**【要約】****【課題】**

基板上に塗布されたフォトレジスト膜、または基板上に塗布されたフォトレジスト膜をエッチング後に残存するフォトレジスト層、あるいはフォトレジスト層をエッチング後にアッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物等を低温でかつ短時間で容易に剥離でき、その際種々の材料を全く腐食せずに微細加工が可能であり、高精度の回路配線を製造できるフォトレジスト剥離剤を提供すること。

【解決手段】

アルカノールアミンとホルムアルデヒドを、ホルムアルデヒド/アルカノールアミン（モル比）で、0.8以下の割合で反応させた生成物を含有するフォトレジスト剥離剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-003700
受付番号	50300027782
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 1月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月 9日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 0 3 7 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

- | | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 0 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 |
| 氏 名 | 三菱瓦斯化学株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 |
| 氏 名 | 三菱瓦斯化学株式会社 |